



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|--|-----------|--|
| (51) 国際特許分類 C09D 127/16, C08L 27/16, C08F 2/24, 14/22 | A1 | (11) 国際公開番号 WO 95/08598 (43) 国際公開日 1995年3月30日 (30.03.95) |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP94/01531 (22) 国際出願日 1994年9月16日 (16. 09. 94) (30) 優先権データ 特願平5/233858 1993年9月20日 (20. 09. 93) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 荒木孝之 (ARAKI, Takayuki) [JP/JP] 津田暢彦 (TSUDA, Nobuhiko) [JP/JP] 近藤昌宏 (KONDO, Masahiro) [JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外 (ASAHI, Sohta et al.) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | | 添付公開書類 国際調査報告書 |
| (54) Title : AQUEOUS DISPERSION OF VINYLIDENE FLUORIDE POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 ビニリデンフルオライド系重合体の水性分散液およびその製法 (57) Abstract <p>An aqueous dispersion of a vinylidene fluoride (VdF) polymer which comprises a VdF polymer having a particle diameter of 200 nm or less and has a solids concentration of 30 - 50 wt. % and wherein the content of a fluorinated surfactant is 1 wt. % or less of water. The dispersion is produced by the emulsion polymerization of a VdF monomer or a monomer mixture containing VdF in the presence of both 1 wt. % or less of a fluorinated surfactant and 0.001 - 0.1 wt. % of a nonionic fluorinated surfactant, each based on water. The obtained dispersion is suitable for use in, for example, producing coating material.</p> | | |

(57) 要約

粒子径が200nm以下のビニリデンフルオライド(VdF)系重合体を含んでなり固形分濃度が30～50重量%であり、フッ素系界面活性剤含量が水に対して1重量%以下であることを特徴とするVdF系重合体の水性分散液。この水性分散液は、水に対して1重量%以下のフッ素系界面活性剤と0.001～0.1重量%のノニオン系非フッ素系界面活性剤との共存下にVdF単量体またはVdFを含む単量体混合物を乳化重合させることにより製造され、塗料などに好適に用いられうる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

| | | | | | | | |
|----|-----------|----|-------------|----|-----------|----|------------|
| AM | アルメニア | DK | デンマーク | LI | リヒテンシュタイン | PT | ポルトガル |
| AT | オーストリア | EE | エストニア | LK | スリランカ | RO | ルーマニア |
| AU | オーストラリア | ES | スペイン | LR | リベリア | RU | ロシア連邦 |
| BB | バルバドス | FI | フィンランド | LT | リトアニア | SD | スーダン |
| BE | ベルギー | FR | フランス | LU | ルクセンブルグ | SE | スウェーデン |
| BF | ブルキナ・ファソ | GA | ガボン | LV | ラトヴィア | SI | スロヴェニア |
| BG | ブルガリア | GB | イギリス | MC | モナコ | SK | スロヴァキア共和国 |
| BJ | ベナン | GE | グルジア | MD | モルドバ | SN | セネガル |
| BR | ブラジル | GN | ギニア | MG | マダガスカル | SZ | スワジランド |
| BY | ベラルーシ | GR | ギリシャ | ML | マリ | TD | チャード |
| CA | カナダ | HU | ハンガリー | MN | モンゴル | TG | トーゴ |
| CF | 中央アフリカ共和国 | IE | アイルランド | MR | モリタニア | TJ | タジキスタン |
| CG | コンゴ | IT | イタリア | MW | マラウイ | TT | トリニダード・トバゴ |
| CH | スイス | JP | 日本 | MX | メキシコ | UA | ウクライナ |
| CI | コート・ジボアール | KE | ケニア | NE | ニジェール | UG | ウガンダ |
| CM | カメルーン | KG | キルギスタン | NL | オランダ | US | 米国 |
| CN | 中国 | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | NO | ノルウェー | UZ | ウズベキスタン共和国 |
| CZ | チェコ共和国 | KR | 大韓民国 | NZ | ニュージーランド | VN | ヴェトナム |
| DE | ドイツ | KZ | カザフスタン | PL | ポーランド | | |

(1)

明 細 書

ビニリデンフルオライド系重合体の
水性分散液およびその製法技術分野

5 本発明は、塗料などに適用することのできるフッ素系
重合体の水性分散液に関する。より詳しくは、本発明は、
粒子径が200nm以下のビニリデンフルオライド（V
d F）系重合体を含んでなり固形分濃度が30～50重
量％であるV d F系重合体の水性分散液およびその製法
10 に関する。

背景技術

中低層建物の外装、内装用の耐候性塗料としてフッ素
系の塗料が用いられる。このフッ素系塗料をうるために
種々の技術が開発されている。フッ素系塗料は有機溶剤
15 分散型のものが多いが、有機溶剤の使用は安全性、環境
保全の点で問題があるので、水性のものが望ましい。フ
ッ素系重合体の水性分散液の製法としては、つぎのよう
な方法が知られている。

たとえば、特公昭49-28669号公報は、塗料の
20 製造においてフッ化ビニルの懸濁重合の際、ノニオン系
界面活性剤を単量体当り0.05～5重量％添加して収
率を向上させ、さらに重合槽壁への付着を防止させ、粒
子径を制御することを開示している。

また、特開昭61-123646号公報は、水性媒体
25 中でのフッ素系共重合体の製造においてフッ素系共重合

(2)

体の重合後、水性分散液の濃縮工程の前または間に分散安定剤を添加することにより安定な水性エマルジョンがえられることを開示している。

また、特公平4-55441号公報は、水性塗料用フッ素系水性分散液の製造の際、エチレン性不飽和結合をもつ単量体を後段重合する際に、ノニオン系界面活性剤を含む各種界面活性剤を0.05～5.0重量%添加することを開示している。

また、特開平2-225550号公報は、フッ素系オレフィンと親水性基含有非フッ素系オレフィンの共重合の際にフッ素系／ノニオン系界面活性剤混合系を用いることを開示している。

また、高分子論文集、Vol.36、No.11、(1979)の729～737頁には、エマルジョン重合の際に、各種界面活性剤を多量に使用すればポリマーラテックスの粒子が小さくなることが開示されている。また、アクリル系モノマーの重合においてアニオン系界面活性剤／ノニオン系界面活性剤を混合することによりアニオン系界面活性剤単独の添加と同様の効果がえられることも記載されている。

しかしながら、特公昭49-28669号公報に開示された技術は乳化重合ではなくフッ素系界面活性剤を用いない懸濁重合に関するものであって、本発明と比較して、より大きい粒子をうることを目的としており、実施例でも3.4～4.5 μ mと粒子径が大きい。

また、特開昭61-123646号公報に開示された技術においては、重合時にフッ素系乳化剤を使用して30重量%以上の高濃度ポリマーラテックスをえているが、

(3)

粒子の大きさを一定の大きさ以下に制御するという観点からフッ素系界面活性剤を用いる記載はなく、しかも特定の非フッ素系分散安定剤の使用を特徴とし、かつその使用量が固形分基準で2～8重量%と多い。また、通常、ラテックスの粒子径はポリマー濃度とともに増大する傾向にあり、フッ素系界面活性剤単独使用時に、1重量%以下の量では固形分濃度を30～50重量%とすると200nm以下の粒子径のものを製造することができない。また水性ラテックスとして粒子径を制御することは記載されていない。また、水性エマルジョンの調製において、ノニオン系界面活性剤を添加すると着色などの悪影響が生じることが記載されている。

また、特公平4-55441号公報に記載された技術においては、前段のフッ素系オレフィンの重合の際には界面活性剤は使用されておらず、また後段重合で使用される界面活性剤としてフッ素系界面活性剤を用いることも開示されていない。

また、特開平2-225550号公報に具体的に記載されている技術は、クロロトリフルオロエチレンをフルオロオレフィン単位としノニオン系界面活性剤を水に対して3重量%と比較的多量に用いる技術である。しかし、VdFの共重合においては、ノニオン系界面活性剤を添加すると反応速度が極端に低下する、分子量が上がらないなどの問題が生じることが一般に知られている。

また、前記高分子論文集の記載の技術において、界面活性剤を多量に使用すると塗料としての耐水性に悪影響が生じる。

本発明は前記問題点に鑑みなされたものであり、その

(4)

目的は、粒子径が200nm以下と小さいVdF系重合体を含んでなり固形分濃度が30～50重量%と高く、界面活性剤含量が水に対して1重量%以下と少ないフッ素系重合体の水性分散液およびその製法を提供すること
5 にある。

発明の開示

本発明は、粒子径が200nm以下のVdF系重合体を含んでなり固形分濃度が30～50重量%であり、フッ素系界面活性剤含量が水に対して1重量%以下であることを特徴とするVdF系重合体の水性分散液に関する。
10

本発明は、公知の乳化重合系において、水に対して1重量%以下という少量のフッ素系界面活性剤の存在下、水に対して0.001～0.1重量%という微量のノニオン系非フッ素系界面活性剤を添加することによって、
15 30～50重量%と固形分濃度が高いにもかかわらず粒子径を200nm以下とすることができるものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明におけるVdF系重合体としては、VdF単独または、VdF単量体とテトラフルオロエチレン(TFE)、
20 E)、トリフルオロエチレン(TrFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)などの他のフッ素系単量体の少なくとも1種との共重合体、あるいはVdFとさらには他のフッ素系単量体と共重合可能な不飽和結合を有する単量体との共重合体などがあげられる。好ましい共重合体として
25 例えばVdF/TFE、VdF/TFE/HFP、Vd

(5)

F / T F E / C T F E、V d F / T F E / T r F E、V
 d F / C T F E、V d F / H F P、V d F / T F E / H
 F P / C T F E、V d F / T F E / パーフルオロブテン
 酸、V d F / T F E / マレイン酸などがあげられる。こ
 5 の共重合体のV d F単位含量は、好ましくは50モル%
 以上、より好ましくは70モル%以上である。これらの
 V d F系重合体の分子量は重量平均分子量(Mw)で1
 000～100000、好ましくは1000～50
 000である。1000より小さいと塗膜化の際、機
 10 械的特性、耐候性に劣る傾向があり、10000より
 より大きいと樹脂の塗膜化時にフローせず、レベリングが
 低下し、光沢がでなくなる傾向がある。

V d F系重合体の粒子径は、200nm以下、好まし
 くは150～100nmである。粒子径が200nm以
 15 下と小さいことにより沈降安定性が優れ、添加剤の分散
 性などに優れる。200nmより大きいと、分散液保存
 時の粒子沈降、凝析が生じ、添加剤分散性に劣る、また
 塗膜化時の光沢も出にくくなる傾向がある。

本発明におけるフッ素系界面活性剤とは、構造中にフ
 20 ッ素原子を含み、界面活性能をもつ化合物の1種または
 2種以上の混合物のことである。たとえば、 $X(CF_2)_nCOOH$ (nは6～20の整数、XはFまたはHを表
 わす)で示される酸およびそのアルカリ金属塩、アンモ
 ニウム塩、アミン塩または第四アンモニウム塩： $Y(C$
 25 $H_2CF_2)_mCOOH$ (mは6～13の整数、YはF
 またはClを表わす)で示される酸、そのアルカリ金属
 塩、アンモニウム塩、アミン塩または第四アンモニウム
 塩などがあげられる。より具体的には、パーフルオロオ

(6)

クタン酸のアンモニウム塩、パーフルオロノナン酸のアンモニウム塩などが用いられる。その他、公知のフッ素系界面活性剤を使用することもできる。

フッ素系界面活性剤の使用量は、水に対して1.0重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.2重量%以下である。下限は通常0.01重量%である。フッ素系界面活性剤の使用量が1.0重量%より多いと、水性分散液から成膜した際に、フィルムに界面活性剤の析出などの現象が生じる、また吸水率が増加し、水中で白濁する傾向があるので好ましくない。

本発明の水性分散液の固形分濃度は30～50重量%、好ましくは35～45重量%である。30重量%より少ないと、塗膜化時に粘度調整が難しく、レベリング性が低下する傾向があり、50重量%より多いと、分散体の安定性が劣り、重合時に付着や凝析を生じる傾向がある。

本発明の水性分散液に用いられる水は、好ましくは脱イオン水である。

本発明のVdF系重合体の水性分散液は、たとえば、水に対して1重量%以下の前記フッ素系界面活性剤と微量のノニオン系非フッ素系界面活性剤との共存下にVdF単量体またはVdFを含む単量体混合物を乳化重合させることにより製造できる。

粒子径が200nm以下のVdF系重合体を含んでなり固形分濃度が30～50重量%である水性分散液を調製するためには、通常、多量のフッ素系界面活性剤の使用が必要となるが、本発明の製法によればノニオン系非フッ素系界面活性剤を微量に添加することによりフッ素系界面活性剤の使用量を1重量%以下と少量に抑えるこ

(7)

とができる。すなわちノニオン系非フッ素系界面活性剤の添加により200nm以下の小さな粒子径を達成することができる。

ノニオン系非フッ素系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、グリセリンエステル類およびその誘導体などがあげられる。より具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類のものとしてポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテルなどがあげられ、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類のものとしてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルなどがあげられ、ポリオキシエチレンアルキルエステル類のものとしてモノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコールなどがあげられ、ソルビタンアルキルエステル類のものとしてモノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタンなどがあげられ、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類のものとしてモノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエ

(8)

チレンソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタンなどがあげられ、グリセリンエステル類のものとしてモノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリルなどがあげられる。また、これらの誘導体としては、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩などがあげられる。特に好ましいものはポリオキシエチレンアルキルエーテル類およびポリオキシエチレンアルキルエステル類であってHLB値が10～18のものであり、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル(EO:5～20。EOはエチレンオキシドユニット数を示す。)モノステアリン酸ポリエチレングリコール(EO:10～55)、モノオレイン酸ポリエチレングリコール(EO:6～10)があげられる。

本発明においてノニオン系非フッ素系界面活性剤の使用量は水に対して0.001～0.1重量%、好ましくは0.01～0.05重量%である。0.1重量%より多いと、連鎖移動による重合速度の低下、反応の停止などが起こり実用的でない。また0.001重量%未満では粒子径微小化の効果がほとんどみられない。

比較的高濃度のエマルジョンは、塩生成基またはポリアルキレンオキサイド基を有するエチレン性不飽和単量体を含む単量体混合物を有機溶媒中で重合したのち、水を加え、有機溶媒を留去することによりうることもできる。たとえば、VdF、TFEおよびパーフルオロブテン酸($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_2\text{COOH}$)からなる混合物

(9)

を酢酸エチル中で溶液重合し、アンモニア水を加えて中和したのち、攪拌下にフッ素系界面活性剤を含むイオン交換水中に滴下して均一に分散させてから酢酸エチルをエバポレーターで留去してエマルジョンをうることができる。

V d F 単量体を重合させるために、通常、開始剤が用いられる。開始剤としては、水性媒体中でフリーラジカル反応に供しうるラジカルを20～90℃の間の温度で発生するものであれば特に限定されないが、通常、水溶性の開始剤として過硫酸のカリウム塩、アンモニウム塩、過酸化水素、油溶性の開始剤としてジイソプロピルパーオキシジカーボネート（I P P）、アゾビスイソブチロニトリル（A I B N）などがあげられる。開始剤の使用量は、水に対して0.005～1.0重量%、好ましくは0.01～0.5重量%添加される。0.005重量%より少ないと、重合速度が極端に遅くなる傾向があり、1.0重量%より多いと電解質濃度が上がり、粒径を逆に大きくする傾向がある。

本発明のV d F重合体の水性分散液の調製において重合温度は20～120℃、好ましくは30～70℃の温度である。重合温度が20℃より低いと概して生成ラテックスの安定性が低くなり、重合温度が120℃より高いと連鎖移動による重合速度の失速が起こる傾向がある。重合は、重合体の種類によるが、通常、1.0～50 kg f / c m²（ゲージ圧）の加圧下に5～100時間加熱されて行なわれる。

本発明のV d F系重合体の水性分散液は顔料、増粘剤、分散剤、消泡剤、凍結防止剤、成膜助剤などの添加剤を

(10)

配合することにより、またはさらに他の高分子化合物を複合してコーティング用水性塗料として用いることができる。

つぎに具体的実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

内容量 1 リットーの攪拌機付耐圧反応容器に、脱イオン水 500 ml、フッ素系界面活性剤であるパーフルオロオクタン酸アンモニウム塩 (PFOA) 0.5 g、ノニオン系非フッ素系界面活性剤であるポリオキシエチレンラウリルエーテル (日光ケミカルズ (株) 製 MYS 40) 0.05 g を仕込み、チッ素圧入、脱気を繰返し、溶存空気を除去したのち、VdF にて、60℃で 20 kgf/cm² (ゲージ圧) まで加圧した。つぎに、開始剤である過硫酸アンモニウム 0.2 g を仕込み、槽内圧力が 20 kgf/cm² (ゲージ圧) で一定となるように VdF を連続供給し、20 時間反応を行なったのち、槽内を常温、常圧に戻し反応の終了とした。えられた VdF 単独重合体の固有粘度 $[\eta]$ をジメチルフラン (DMF) 溶媒中 35℃で測定すると、0.63 であった。えられた水性分散液の特性値を表 1 に示す。

表中、固形分濃度は、150℃の真空乾燥器中で 1 時間乾燥し、乾燥後の重量を乾燥前の水性分散液重量に対する百分率で表わした。粒子径は、レーザー光散乱粒径測定装置 (大塚電子工業 (株) 製 ELS-3000) で測定してえられた平均粒径である。沈降安定性は、試料水性分散液を 25℃にて、60 日静置し、つぎのように評価した。

(11)

○ : 分散状態に目視で変化なし

△ : 透明水相と粒子分散相に分離、振とうによって再分散可能

× : 透明水相と粒子分散相に分離、振とうによっても再分散不可能

5

実施例 2

内容量 1 リットーの攪拌機付耐圧反応容器に、脱イオン水 500 ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム塩 0.5 g、ポリオキシエチレン라우リルエーテル 0.05 g を仕込み、チッ素圧入、脱気を繰返し、溶存空気を除去したのち、VdF / TFE (80 / 20 モル%) 単量体混合物にて、60℃で 8 kgf / cm² (ゲージ圧) まで加圧した。つぎに、過硫酸アンモニウム 0.05 g を仕込み、槽内圧力が 8 kgf / cm² (ゲージ圧) で一定となるように前記単量体混合物を連続供給し、20 時間反応を行なったのち、槽内を常温、常圧に戻し反応の終了とした。えられた VdF / TFE 共重合体のメチルエチルケトン (MEK) 溶液中 35℃での固有粘度 [η] は、1.43 であった。えられた水性分散液の特性値を表 1 に示す。

15
20

実施例 3

内容量 1 リットーの攪拌機付耐圧反応容器に、脱イオン水 500 ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム塩 0.5 g、ポリオキシエチレン라우リルエーテル 0.05 g を仕込み、チッ素圧入、脱気を繰返し、溶存空気を除去したのち、VdF / TFE / HFP (72 / 20 / 8 モル%) 単量体混合物にて、60℃で 8 kgf / cm² (ゲージ圧) まで加圧した。つぎに、過硫酸アンモ

25

(12)

ニウム 0.2 g を仕込み、槽内圧力が $8 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ (ゲージ圧) で一定となるように前記単量体混合物を連続供給し、38 時間反応を行なったのち、槽内を常温、常圧に戻し反応の終了とした。えられた VdF / TFE / HFP 共重合体の MEK 溶媒中 35 °C での固有粘度 $[\eta]$ は、1.08 であった。えられた水性分散液の特性値を表 1 に示す。

実施例 4

内容量 1 リットルの攪拌機付耐圧反応容器に、脱イオン水 500 ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム塩 0.5 g、ポリオキシエチレンラウリルエーテル 0.05 g を仕込み、チッ素圧入、脱気を繰返し、溶存空気を除去したのち、VdF / TFE / CTFE (75 / 15 / 10 モル%) 単量体混合物にて、60 °C で $8 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ (ゲージ圧) まで加圧した。つぎに、過硫酸アンモニウム 0.2 g を仕込み、槽内圧力が $8 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ (ゲージ圧) で一定となるように前記単量体混合物を連続供給し、40 時間反応を行なったのち、槽内を常温、常圧に戻し反応の終了とした。えられた VdF / TFE / CTFE 共重合体の MEK 溶媒中 35 °C での固有粘度 $[\eta]$ は、1.20 であった。えられた水性分散液の特性値を表 1 に示す。

比較例 1 ~ 4

実施例 1 ~ 4 において、ノニオン系非フッ素系界面活性剤を使用せずフッ素系界面活性剤の量を表 1 に示すように変えた以外は、すべて実施例 1 ~ 4 と同様にして VdF 系重合体の水性分散液を調製した。えられた水性分散液の特性値を表 1 に示す。

(13)

比較例 5

実施例 3 の H F P に代えて C T F E を用い、フッ素系界面活性剤の量を表 1 に示すように変えた以外はすべて実施例 3 と同様にして V d F 系重合体の水性分散液を調製した。えられた水性分散液の特性値を表 1 に示す。表 1 に示すようにこの水性分散液の特性値は好ましいものであるが、成膜乾燥時にフッ素系界面活性剤の析出がみられた。

[以下余白]

(14)

表 1

| | 実施例 | | | | 比較例 | | | | |
|----------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 単量体 (モル%) | | | | | | | | | |
| VdF * 1 | 100 | 80 | 72 | 75 | 100 | 80 | 72 | 75 | 72 |
| TFE * 2 | — | 20 | 20 | 15 | — | 20 | 20 | 15 | 20 |
| HFP * 3 | — | — | 8 | — | — | — | 8 | — | — |
| CTFE * 4 | — | — | — | 10 | — | — | — | 10 | 8 |
| フッ素系 | PFOA * 5 (0.1) | PFOA (0.1) | PFOA (0.1) | PFOA (0.1) | PFOA (1.0) | PFOA (1.0) | PFOA (1.0) | PFOA (0.1) | PFOA (2.0) |
| ノニオン系 非フッ素系 | MYS40 * 6 (0.01) | MYS40 (0.01) | MYS40 (0.01) | MYS40 (0.01) | — | — | — | — | — |
| 固形分濃度 (重量%) | 30.1 | 32.1 | 33.4 | 42.0 | 18.5 | 24.6 | 32.0 | 34.6 | 31.5 |
| 粒子径 (nm) | 180.5 | 167.3 | 125.9 | 165.0 | 231.7 | 269.2 | 234.5 | 320.1 | 196.3 |
| 沈降安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | × | × | × | ○ |

* 1 ビニリデンフルオロオライド* 4 クロロトリフルオロエチレン

* 2 テトラフルオロエチレン* 5 パーフルオロオクタクエン酸アンモニウム塩

* 3 ヘキサフルオロプロピレ* 6 日光ケミカルズ(株)製のポリオキシエチレンラウリルエーテル

(15)

産業上の利用可能性

本発明の V d F 系重合体の水性分散液は、界面活性剤の量が少ないにもかかわらず沈降安定性に優れたものであり、耐水性、レベリング性に優れた塗膜などを提供することができる。また、本発明の製法によれば、微量の
5 ノニオン系非フッ素系界面活性剤を併用することにより、フッ素系界面活性剤の使用量を大幅に減らしても前記水性分散液を容易にうるることができる。

(16)

請 求 の 範 囲

1. 粒子径が200nm以下のビニリデンフルオライド系重合体を含んでなり固形分濃度が30～50重量%であり、フッ素系界面活性剤含量が水に対して1重量%以下であることを特徴とするビニリデンフルオライド系重合体の水性分散液。
5
2. ノニオン系非フッ素系界面活性剤を水に対して0.001～0.1重量%含む請求の範囲第1項記載のビニリデンフルオライド系重合体の水性分散液。
- 10 3. 水に対して1重量%以下のフッ素系界面活性剤と0.001～0.1重量%のノニオン系非フッ素系界面活性剤との共存下にビニリデンフルオライド単量体またはビニリデンフルオライドを含む単量体混合物を乳化重合させることを特徴とする請求の範囲第1項または
15 第2項記載のビニリデンフルオライド系重合体の水性分散液の製法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09D127/16, C08L27/16, C08F2/24, C08F14/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C09D127/00-127/24, C08L27/00-27/24, C08F2/00-2/60,
C08F14/00-14/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | |
|----------------------------|-------------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926 - 1994 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971 - 1994 |
| Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994 - 1994 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, A, 63-8406 (Ausimont S.p.A.), January 14, 1988 (14. 01. 88), Claim, lines 11 to 13, lower right column, page 3 & EP, B1, 250767 & DE, B2, 3772640 | 1-3 |
| X | JP, A, 2-222439 (Daikin Industries, Ltd.), September 5, 1990 (05. 09. 90), | 1 |
| A | Claim, lines 10 to 19, upper left column, page 3, (Family: none) | 2-3 |
| A | JP, B2, 57-40866 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), August 31, 1982 (31. 08. 82), Claim, (Family: none) | 1-3 |
| A | JP, B2, 61-52842 (E.I. Du Pont de Nemours and Co.), November 14, 1986 (14. 11. 86), Claim & EP, B2, 6346 & DE, B2, 2964600 | 1-3 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
November 28, 1994 (28. 11. 94)Date of mailing of the international search report
December 20, 1994 (20. 12. 94)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| | | |
|---|---|---|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| Int. Cl. ⁶ C09D127/16, C08L27/16, C08F2/24, C08F14/22 | | |
| B. 調査を行った分野 | | |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) | | |
| Int. Cl. ⁵ C09D127/00-127/24, C08L27/00-27/24, C08F2/00-2/60, C08F14/00-14/28 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの | | |
| 日本国実用新案公報 1926-1994年 日本国公開実用新案公報 1971-1994年 日本国登録実用新案公報 1994-1994年 | | |
| 国際調査で使用了た電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| WPI/L | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP, A, 63-8406 (アウシモント・ソチェタ・ベル・アツィ オニ), 14. 1月. 1988 (14. 01. 88), 特許請求の範囲, 第5頁右下欄第11-13行 &EP, B1, 250767 & DE, B2, 3772640 | 1-3 |
| X | JP, A, 2-222439 (ダイキン工業株式会社), 5. 9月. 1990 (05. 09. 90), | 1 |
| A | 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第10-19行 (ファミリーなし) | 2-3 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 | | 国際調査報告の発送日 |
| 28. 11. 94 | | 20. 12. 94 |
| 名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 藤井 彰 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3458 |
| | | 4 J 9 1 6 6 |

C (続き). 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP, B2, 57-40866 (呉羽化学工業株式会社), 31. 8月. 1982 (31. 08. 82), 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-3 |
| A | JP, B2, 61-52842 (イー・アイ・デュボン・デ・ニモ アス・アンド・カンパニー), 14. 11月. 1986 (14. 11. 86), 特許請求の範囲 & EP, B2, 6346 & DE, B2, 2964600 | 1-3 |

PUB-NO: WO009508598A1
DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 9508598 A1
TITLE: AQUEOUS DISPERSION OF
VINYLIDENE FLUORIDE POLYMER
AND PROCESS FOR PRODUCING
THE SAME
PUBN-DATE: March 30, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-----------------|----------------|
| ARAKI, TAKAYUKI | JP |
| TSUDA, NOBUHIKO | JP |
| KONDO, MASAHIRO | JP |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|----------------|----------------|
| DAIKIN IND LTD | JP |
| ARAKI TAKAYUKI | JP |
| TSUDA NOBUHIKO | JP |
| KONDO MASAHIRO | JP |

APPL-NO: JP09401531

APPL-DATE: September 16, 1994

PRIORITY-DATA: JP23385893A (September 20, 1993)

INT-CL (IPC): C09D127/16 , C08L027/16 ,
C08F002/24 , C08F014/22

EUR-CL (EPC) : C08F014/22 , C09D127/16

ABSTRACT:

An aqueous dispersion of a vinylidene fluoride (VdF) polymer which comprises a VdF polymer having a particle diameter of 200 nm or less and has a solids concentration of 30 - 50 wt. % and wherein the content of a fluorinated surfactant is 1 wt. % or less of water. The dispersion is produced by the emulsion polymerization of a VdF monomer or a monomer mixture containing VdF in the presence of both 1 wt. % or less of a fluorinated surfactant and 0.001 - 0.1 wt. % of a nonionic fluorinated surfactant, each based on water. The obtained dispersion is suitable for use in, for example, producing coating material.